

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年11 月17 日 (17.11.2005)

PCT

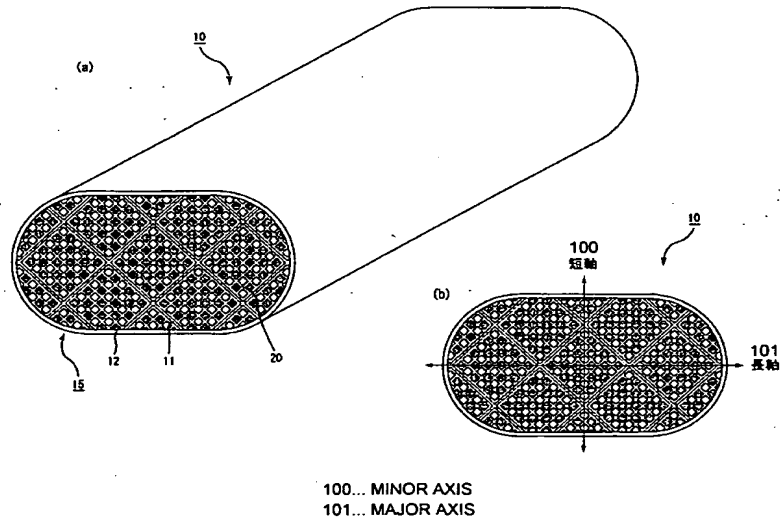
(10) 国際公開番号  
WO 2005/108328 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 37/00, B01D 39/20, 46/00, B01J 32/00, 35/04, F01N 3/022, 3/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019382
- (22) 国際出願日: 2004 年12 月24 日 (24.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-137728 2004 年5 月6 日 (06.05.2004) JP
- (71) 出願人: イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2 丁目1 番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者: 高橋知久 (TAKAHASHI, Tomohisa); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5 丁目4 番2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ハニカム構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A flat honeycomb structure exhibiting sufficient resistance against physical impact in which a sealing material layer is insusceptible to damage at the time of temperature rise and bonding strength can be maintained. The honeycomb structure has honeycomb units principally made of porous ceramic and having a large number of through holes arranged in the longitudinal direction and separated by partitions and a sealing material layer provided at the outer peripheral part of a plurality of flat ceramic blocks bonded through sealing material layers. The honeycomb structure is characterized in that the pattern of the sealing material layer between the honeycomb units in the cross-section perpendicular to the longitudinal direction is formed obliquely to the major axis of a shape forming the outline of the cross-section.

(57) 要約: 本発明は、昇温時にシール材層がダメージを受けにくく、接着強度を維持することができ、物理的な衝撃に対する耐性に富む扁平形状のハニカム構造体を提供することを目的とするものであり、本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックを主成分とするハニカムユニットが、シール材層を介して複数個接着された扁平形状のセラミツ

[続葉有]

WO 2005/108328 A1



SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

クブロックの外周部にシール材層が設けられたハニカム構造体であって、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されていることを特徴とする。

---

明 細 書

---

## ハニカム構造体及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本出願は、2004年5月6日に出願された日本国特許出願2004-137728号を基礎出願として優先権主張する出願である。

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担体等として用いられるハニカム構造体に関する。

## 背景技術

[0002] バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるスス等のパーティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。

そこで、排気ガス中のパーティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化するフィルタとして多孔質セラミックからなるハニカム構造体を用いたものが種々提案されている。

[0003] 従来、この種のハニカム構造体として、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された炭化珪素からなる多孔質セラミックを主成分とするハニカムユニットが、シール材層を介して複数個接着されたセラミックブロックの外周部にシール材層が設けられたハニカム構造体が知られている。

[0004] これらのハニカム構造体としては、長手方向に垂直な断面の形状が円形状のものが大部分であるが、最近では、長手方向に垂直な断面の形状が長円形状(レーストラック形)、楕円形状、略三角形、略台形状等からなるハニカム構造体も提案されている(例えば、特許文献1〜4参照)。

[0005] 図7(a)は、このようなハニカム構造体からなるハニカムフィルタを模式的に示す斜視図であり、(b)は、その一部を示す部分拡大斜視図である。また、また、図8(a)は、図7に示したハニカムフィルタを構成するハニカムユニットの一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

[0006] 図7(a)に示すように、ハニカムフィルタ100は、炭化珪素等からなるハニカムユニット

110が、接着剤層101を介して複数個結束されてセラミックブロック105を構成し、このセラミックブロック105の周囲にコート層102が形成されている。このハニカムフィルタ100の端面は、長円形状をなしており、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対してほぼ垂直になるように構成されている。

[0007] ハニカムユニット110は、図8(a)、(b)に示したように、長手方向に多数の貫通孔111が並設され、貫通孔111同士を隔てる隔壁113がフィルタとして機能するようになっている。即ち、ハニカムユニット110に形成された貫通孔111は、図8(b)に示したように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材112により目封じされ、一の貫通孔111に流入した排気ガスは、必ず貫通孔111を隔てる隔壁113を通過した後、他の貫通孔111から流出されるようになっている。

[0008] このような、長手方向に垂直な断面が楕円形のハニカム構造体を製造する際には、まず、図8に示した多孔質のセラミックからなり、端面が市松模様となるように目封じされたハニカムユニットを製造した後、これら複数のハニカムユニットをシール材により接着し、乾燥することにより、ハニカムユニット集合体を作製する。

次に、長手方向に垂直な断面が長円形になるように切削を行うが、その際、上記断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して垂直な長円が形成されるように切削を行い、最後に外周にシール材層を形成し、乾燥することによりハニカムフィルタの製造を終了する。

[0009] 上記文献によれば、このような形状のハニカム構造体は、キャニングに対する耐性(キャニング強度)の低下を抑制することができる等の効果を有することが記載されている。

[0010] しかしながら、図7に示したハニカムフィルタは、長手方向に垂直な断面に関し、断面の輪郭を構成する楕円の長軸に対してほぼ直角にシール材層が形成されており、この直角に形成されたシール材層は長さが短い。

このような形状のハニカム構造体を内燃機関の排気管に設置した際には、昇温時に短軸方向に応力が集中しやすくなり、なかでも、この長さが短いシール材層に応力が集中するため、外周に形成されたコート層としてのシール材層と接着層としてのシー

ル材層との継ぎ目の部分がダメージを受けやすく、接着強度が低下してしまうという問題があった。

[0011] また、短軸に近い部分では、図7(b)に示すように、隔壁113が薄く形成される部分が存在し、この部分の強度が低くなってしまうため、物理的な衝撃に弱く、輸送時当にクラックが発生してしまう場合があるという問題があった。

[0012] さらに、切削加工により断面が楕円形状のものを作製する場合、短軸に近い部分を切削加工する際には、切削方向に対して直角の部分が存在し、その部分は切削により大きな応力が作用するため崩れやすい。そこで、削除すべき部分以外の部分が崩れないように加工速度を遅くする必要があり、加工時間が長くなり、製造コストが高くなるという問題があった。

[0013] 特許文献1:特開2002-273130号公報

特許文献2:特開2003-260322号公報

特許文献3:国際公開第03/078026A1号パンフレット

特許文献4:特開2003-181233号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、昇温時にシール材層がダメージを受けにくく、接着強度を維持することができ、物理的な衝撃に対する耐性に富む扁平形状のハニカム構造体を提供することを目的とする。

また、本発明は、扁平形状のハニカム構造体を製造する際、迅速に切削加工等を行うことができ、効率的に製造することができるハニカム構造体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] すなわち、本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックを主成分とするハニカムユニットが、シール材層を介して複数個接着された扁平形状のセラミックブロックの外周部にシール材層が設けられたハニカム構造体であって、  
長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断

面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されていることを特徴とする。

[0016] 本発明のハニカム構造体は、このハニカム構造体を構成するハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の面積が $25\text{cm}^2$ 以下であることが望ましく、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度が $5\sim 85^\circ$ の範囲内にあることが望ましい。

[0017] 本発明のハニカム構造体を構成するハニカムユニットは、炭化珪素質セラミックからなることが望ましく、触媒が担持されていることが望ましく、上記貫通孔は、いずれかの端部で封止されてなることが望ましい。

[0018] 本発明のハニカム構造体の製造方法は、扁平形状のハニカム構造体を製造する製造方法であって、

多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックを主成分とするハニカムユニットを、シール材により複数個接着し、乾燥させるハニカムユニット接着工程と、

上記ハニカムユニットがシール材層を介して複数個接着されたハニカムユニット集合体を、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向になるように切削加工を施し、扁平形状のセラミックブロックを作製するセラミックブロック作製工程とを含むことを特徴とする。

#### 発明の効果

[0019] 本発明のハニカム構造体によれば、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されており、短軸に近い内部の接着剤としてのシール材層と外周のコート層としてのシール材層との間に応力が集中しにくいいため、昇温時にシール材層がダメージを受けにくく、従って、シール材層は、接着強度を維持することができる。

また、隔壁に薄い部分が存在しにくいので、物理的な衝撃に対する耐性に富み、耐久性に優れたハニカム構造体となる。

[0020] また、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、長手方向に垂直な断面にお

けるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向になるように切削し、扁平形状のセラミックブロックを作製するので、迅速に切削加工等を行うことができ、効率的にハニカム構造体を製造することができる。

[0021] なお、特許文献として記載した特許文献1には、本発明と同様に、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されたものが記載されている。しかしながら、上記ハニカム構造体は、切削加工を行うことにより作製されるものではなく、様々な形状のハニカムユニットを製造し、これらを組み合わせて接着することにより所定形状のハニカム構造体を製造する方法をとっており、製造工程が複雑となるという問題がある。

[0022] また、外周のシール材層がない点で本発明のハニカム構造体と異なり、アイソスタティック強度が低く、破壊されやすいという問題点がある。

さらに、上記ハニカムユニットの長さ方向に垂直な断面の面積が55mm角のものであり、断面積が大きすぎるので、昇温等の際等において、温度均一性を保つのが難しく、熱衝撃に弱く、クラック等が発生しやすいという問題がある。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明のハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックを主成分とするハニカムユニットが、シール材層を介して複数個接着された扁平形状のセラミックブロックの外周部にシール材層が設けられたハニカム構造体であって、

長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されていることを特徴とする。

[0024] 図1(a)は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示した上記ハニカム構造体の長軸と短軸とを示している。図2(a)は、本発明のハニカム構造体を構成するハニカムユニットを模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示した上記ハニカムユニットのA-A線断面図である。

- [0025] 図1(a)に示すように、ハニカム構造体10は、炭化珪素等からなるハニカムユニット20が、シール材層(接着剤層)11を介して複数個結束されてセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲にシール材層(コート層)12が形成されている。このハニカムフィルタ10の端面は、長円形(レーストラック形)をなしており、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されている。
- [0026] ハニカムユニット20は、図2(a)、(b)に示したように、長手方向に多数の貫通孔21が並設され、貫通孔21同士を隔てる隔壁23がフィルタとして機能するようになっている。即ち、ハニカムユニット20に形成された貫通孔21は、図2(b)に示したように、排気ガスの入り口側又は出口側の端部のいずれかが封止材22により目封じされ、一の貫通孔21に流入した排気ガスは、必ず貫通孔21を隔てる隔壁23を通過した後、他の貫通孔21から流出するようになっている。
- [0027] 本発明では、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット20間のシール材層(接着剤層)11のパターンが、断面の輪郭を構成する形状(長円形状)の長軸に対して斜め方向に形成されているので、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット20間のシール材層(接着剤層)11とシール材層(コート層)12とのなす角が斜めである部分が多くなる。
- [0028] 従来のように、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して垂直に形成されていると、シール材層(接着剤層)101とシール材層(コート層)102とのなす角度が、ほぼ垂直となる部分が多くなり、両者が接触する面積も小さい。
- シール材(接着材、コート材)とハニカムユニットとは、熱膨張係数等が異なるので、昇温の際等には、これらの熱膨張係数の相違に起因してシール材層(接着剤層)101とシール材層(コート層)102との間に応力が発生するが、その応力はシール材層(コート層)102に対して垂直に作用し、かつ、両者の接触面積も小さいので、さらにその力が大きくなり、シール材層(コート層)102が破壊されやすくなる(図7参照)。
- [0029] しかしながら、本発明では、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット20間のシール材層(接着剤層)11のパターンが、シール材層(コート層)12に対して斜め方



向に形成されている部分が多く、かつ、シール材層(接着剤層)11とシール材層(コート層)12との接触面積も大きいので、シール材層(コート層)12に対して垂直に作用する力は小さくなり、シール材層(コート層)12の破壊も発生にくい。

[0030] また、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット20間のシール材層(接着剤層)11のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されているので、ハニカムユニット20を構成する隔壁23との角度も斜めになり、隔壁23が切削されても、薄くなるように切削されることはなく、隔壁23は、物理的な衝撃に対する耐性に富み、耐久性に優れたハニカム構造体となる。

[0031] 本発明では、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層11のパターンと、外周パターンの長軸とがなす角度の最小値は、 $5^{\circ}$  であることが望ましく、 $15^{\circ}$  であることがより望ましく、 $30^{\circ}$  であることが更に望ましい。また、外周パターンの長軸とがなす角度の最大値は、 $85^{\circ}$  であることが望ましく、 $75^{\circ}$  であることがより望ましく、 $60^{\circ}$  であることが更に望ましい。

長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層11のパターンと、外周パターンの長軸とがなす角度が $5^{\circ}$  未満であるか、 $85^{\circ}$  を超えると、垂直である場合との差が殆どなく、シール材層が熱衝撃等によりダメージを受けやすく、隔壁が薄く形成される部分が存在し、この部分の強度が低くなってしまう。

[0032] また、本発明では、ハニカム構造体を構成するハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の面積が $25\text{cm}^2$ 以下であることが望ましい。また、上記断面積は、 $1\text{cm}^2$ 以上であることが望ましい。

上記ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の面積が $25\text{cm}^2$ 以下であると、上記断面積が小さいので、昇温時等においても、真中付近と周辺部との温度差が余り大きくならず、熱応力が余り大きくならず、熱衝撃に強い。

[0033] 本発明のハニカム構造体は、主として多孔質セラミックからなり、その材料としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージェライト、ムライト、シリカ等の酸化物セラミック等を挙げることができる。また、ハニカム構造体10は、シリコンと炭化珪素との

複合体、チタン酸アルミニウムといった2種類以上の材料から形成されているものであってもよい。

上記多孔質セラミックの材料としては、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素質セラミックが望ましい。なお、炭化珪素質セラミックとは、炭化珪素が60wt%以上のものをいうものとする。

[0034] ハニカム構造体10を製造する際に使用するセラミックの粒径としては特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3〜50  $\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1〜1.0  $\mu\text{m}$ 程度の平均粒径を有する粉末5〜65重量部とを組み合わせたものが望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミックからなる一体型ハニカム構造体を製造することができる。

[0035] なお、ハニカムユニット20を構成する封止材22と隔壁23とは、同じ多孔質セラミックからなることがより望ましい。これにより、両者の接着強度を高くすることができるとともに、封止材22の気孔率を隔壁23と同様に調整することで、隔壁23の熱膨張率と封止材22の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材22と隔壁23との間に隙間が生じたり、封止材22や封止材22に接触する部分の隔壁23にクラックが発生したりすることを防止することができる。

[0036] 封止材22は、その熱容量を調整するために、上述のセラミックのほか、金属等を含有していてもよい。

上記金属としては特に限定されず、例えば、鉄、アルミニウム、金属ケイ素(Si)等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] 封止材22の厚さは特に限定されないが、例えば、封止材22が多孔質炭化珪素からなる場合には、1〜40mmであることが望ましく、3〜20mmであることがより望ましい。

[0038] 隔壁23の厚さは特に限定されないが、望ましい下限は0.1mmであり、望ましい上限は1.2mmである。0.1mm未満であると、ハニカム構造体10の強度が充分でないことがある。1.2mmを超えると、入口側貫通孔群21aを封止する封止材22と接する部分の隔壁23が昇温しにくくなるため、封止材22と隔壁23との界面付近で熱応力によ

りクラックが生じてしまうことがある。

- [0039] 本発明のハニカム構造体10において、シール材層11は、ハニカムユニット20間に形成され、複数のハニカムユニット20同士を結束する接着剤として機能するものであり、一方、シール材層12は、セラミックブロック15の外周面に形成され、ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周面から貫通孔を通過する排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能するものである。

なお、ハニカムユニット10において、シール材層11とシール材層12とは、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、シール材層11及びシール材層12が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じであってもよく、異なってもよい。

- [0040] ただし、シール材層11は、緻密体からなるものであってもよく、その内部への排気ガスの流入が可能なように、多孔質体からなるものであってもよいが、シール材層12は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層12は、ハニカムユニット10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周面から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。

シール材層11の厚みの最小値は、0.1mmであることが望ましく、0.2mmであることがより望ましい。また、シール材層11の厚みの最大値は、10mmであることが望ましく、3mmであることがより望ましい。

また、シール材層12の厚みの最小値は、0.1mmであることが望ましい。また、シール材層11の厚みの最大値は、10mmであることが望ましく、4mmであることがより望ましい。

- [0041] シール材層11及びシール材層12を構成する材料としては特に限定されず、例えば、無機バインダーと有機バインダーと無機繊維及び／又は無機粒子とからなるもの等を挙げることができる。

- [0042] 上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダーのなかでは、シリカゾルが望ましい。

- [0043] 上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダーのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。
- [0044] 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、アルミナファイバー、シリカーアルミナファイバーが望ましい。上記無機繊維の繊維長の下限值は、 $5\mu\text{m}$ が望ましい。また、上記無機繊維の繊維長の上限值は、 $100\text{mm}$ が望ましく、 $100\mu\text{m}$ がより望ましい。 $5\mu\text{m}$ 未満であると、シール材層の弾性を向上させることができない場合があり、一方、 $100\text{mm}$ を超えると、無機繊維が毛玉のような形成をとりやすくなるため、無機粒子との分散が悪くなることがある。また、 $100\mu\text{m}$ を超えると、シール材層の厚さを薄くすることが困難になる場合がある。
- [0045] 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を挙げることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。
- さらに、上記シール材ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。
- 上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。
- [0046] ハニカム構造体10の気孔率は特に限定されないが、望ましい下限は20%であり、望ましい上限は80%である。20%未満であると、ハニカム構造体10がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、80%を超えると、ハニカム構造体10の強度が低下して容易に破壊されることがある。
- なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡

(SEM)による測定等の従来公知の方法により測定することができる。

- [0047] ハニカム構造体10の平均気孔径の望ましい下限は1  $\mu\text{m}$  であり、望ましい上限は100  $\mu\text{m}$  である。1  $\mu\text{m}$  未満であると、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがある。一方、100  $\mu\text{m}$  を超えると、パーティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集することができず、フィルタとして機能しないことがある。
- [0048] 図1に示したハニカム構造体10は、長円形(レーストラック形)であるが、本発明のハニカム構造体は扁平形状であれば特に限定されず、例えば、図3に示すような長手方向に垂直な断面の形状が楕円形等を挙げることができ、さらに、図4や図5に示す形状のものも挙げられる。なお、図3～図5において、31、41、51は、内部のシール材層であり、32、42、52は、外周のシール材層であり、33、43、53は、ハニカムユニットである。
- [0049] また、本発明のハニカム構造体では、貫通孔は、ハニカム構造体の端面全体において、長手方向に垂直な断面の面積の総和が相対的に大きくなるように、出口側の端部が封止材により封止されてなる入口側貫通孔群と、上記断面の面積の総和が相対的に小さくなるように、入口側の端部が上記封止材により封止されてなる出口側貫通孔群との2種類の貫通孔からなるものであってもよい。
- [0050] なお、上記入口側貫通孔群と上記出口側貫通孔群との組み合わせとしては、(1)入口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、出口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、長手方向に垂直な断面の面積が同じであって、入口側貫通孔群を構成する貫通孔の数が多い場合、(2)入口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、出口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、上記断面の面積が異なり、両者の貫通孔の数も異なる場合、(3)入口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔と、出口側貫通孔群を構成する個々の貫通孔とで、入口側貫通孔群を構成する貫通孔の上記断面の面積が大きく、両者の貫通孔の数が同じ場合が含まれる。
- また、入口側貫通孔群を構成する貫通孔及び／又は出口側貫通孔群を構成する貫通孔は、その形状や長手方向に垂直な断面の面積等が同じ1種の貫通孔からそれぞれ構成されていてもよく、その形状や長手方向に垂直な断面の面積等が異なる2種以上の貫通孔からそれぞれ構成されていてもよい。

[0051] また、ハニカム構造体10には、排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる触媒が担持されていてもよい。

このような触媒が担持されていることで、ハニカム構造体10は、排気ガス中のパーティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有されるCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化するための触媒コンバータとして機能する。

[0052] ハニカム構造体10に担持させる触媒としては排気ガス中のCO、HC及びNO<sub>x</sub>等を浄化することができる触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属等を挙げることができる。なかでも、白金、パラジウム、ロジウムからなる、いわゆる三元触媒が望ましい。また、貴金属に加えて助触媒として、アルカリ金属(元素周期表1族)、アルカリ土類金属(元素周期表2族)、希土類元素(元素周期表3族)、遷移金属元素等を担持させてもよい。

[0053] 上記触媒は、ハニカム構造体10の気孔の表面に担持されていてもよいし、隔壁23上にある厚みをもって担持されていてもよい。また、上記触媒は、隔壁23の表面及び／又は気孔の表面に均一に担持されていてもよいし、ある一定の場所に偏って担持されていてもよい。なかでも、入口側貫通孔群を構成する貫通孔21内における隔壁23の表面又は表面付近の気孔の表面に担持されていることが望ましく、これらの両方ともに担持されていることがより望ましい。上記触媒とパーティキュレートとが接触しやすいため、パーティキュレートの燃焼を効率よく行うことができるからである。

[0054] また、ハニカム構造体10に上記触媒を付与する際には、予めその表面をアルミナ等のサポート材により被覆した後に、上記触媒を付与することが望ましい。これにより、比表面積を大きくして、触媒の分散度を高め、触媒の反応部位を増やすことができる。また、サポート材によって触媒金属のシンタリングを防止することができるので、触媒の耐熱性も向上する。加えて、圧力損失を下げることを可能にする。

[0055] 上記触媒が担持された本発明のハニカム構造体は、従来公知の触媒付DPF(ディーゼル・パーティキュレート・フィルタ)と同様のガス浄化装置として機能するものである。従って、ここでは、本発明の一体型ハニカム構造体が触媒担持体としても機能する場合の詳しい説明を省略する。

[0056] 次に本発明のハニカム構造体の製造方法の一例について説明する。

まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、四角柱形状のセラミック成形体を作製する。

- [0057] 上記原料ペーストとしては特に限定されないが、製造後のハニカム構造体の気孔率が20〜80%となるものが望ましく、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末に、バインダー及び分散媒液等を加えたものを挙げることができる。
- [0058] 上記セラミック粉末としては特に限定されず、例えば、コーージェライト、アルミナ、シリカ、ムライト等の酸化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タantal、炭化タングステン等の炭化物セラミック、及び、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化珪素と珪素の複合体等の粉末を挙げることができるが、これらのなかでは、耐熱性が大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化ケイ素が好ましい。
- [0059] 上記セラミック粉末の粒径は特に限定されないが、後の焼成工程で収縮の少ないものが好ましく、例えば、0.3〜50  $\mu\text{m}$  程度の平均粒径を有する粉末100重量部と0.1〜1.0  $\mu\text{m}$  程度の平均粒径を有する粉末5〜65重量部とを組み合わせたものが好ましい。
- [0060] 上記バインダーとしては特に限定されず、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。
- 上記バインダーの配合量は、通常、セラミック粉末100重量部に対して、1〜10重量部程度が望ましい。
- [0061] 上記分散媒液としては特に限定されず、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等を挙げることができる。
- 上記分散媒液は、上記原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように適量配合される。
- [0062] これらセラミック粉末、バインダー及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形される。
- [0063] また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。
- 上記成形助剤としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、デキストリン、

脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。

- [0064] さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては特に限定されず、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン(FAバルーン)、ムライトバルーン等を挙げることができる。これらのなかでは、アルミナバルーンが望ましい。

- [0065] 次に、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機、凍結乾燥機等を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とする。次いで、入口側貫通孔群の出口側の端部、及び、出口側貫通孔群の入口側の端部に、封止材となる封止材ペーストを所定量充填し、貫通孔を目封じする。

- [0066] 上記封止材ペーストとしては特に限定されないが、後工程を経て製造される封止材の気孔率が20〜80%となるものが望ましく、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に、セラミックファイバー、上述したような金属からなる粉末、潤滑剤、溶剤、分散剤、バインダー等を添加したものであることがより望ましい。後工程を経て製造される封止材の熱容量を調整することができるとともに、上記封口処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子等が沈降することを防止することができるからである。

上記セラミックファイバーとしては特に限定されず、例えば、シリカ-アルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等からなるものを挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0067] 次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に対して、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成されたハニカムユニット20を製造することができる。

上記セラミック乾燥体の脱脂及び焼成の条件は、従来から多孔質セラミックからなるフィルタを製造する際に用いられている条件を適用することができる。

- [0068] ハニカムユニット20は、平均粒径の下限が $2\mu\text{m}$ 、上限が $150\mu\text{m}$ のセラミック結晶からなるものであることが望ましく、下限が $10\mu\text{m}$ 、上限が $70\mu\text{m}$ がより望ましい。上



記セラミック結晶の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満であると、ハニカムユニットの内部に存在する気孔の気孔径が小さくなりすぎ、直ぐに目詰まりを起こすため、フィルタとして機能することが困難となる。一方、上記セラミック結晶の平均粒径が $150\mu\text{m}$ を超えると、その内部に存在する気孔の気孔径が大きくなりすぎ、ハニカムユニットの強度が低下してしまうおそれがある。また、所定の割合の開放気孔を有し、平均粒径が $150\mu\text{m}$ を超えるようなセラミック結晶を有するハニカムユニットを製造すること自体が余り容易でない。

また、このようなハニカムユニットの平均気孔径は $1\sim 40\mu\text{m}$ であることが望ましい。

[0069] なお、ハニカムユニットに触媒を担持させる場合には、焼成して得られたセラミック焼成体の表面に高い比表面積のアルミナ膜を形成し、このアルミナ膜の表面に助触媒、及び、白金等の触媒を付与することが望ましい。

[0070] 上記セラミック焼成体の表面にアルミナ膜を形成する方法としては、例えば、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 等のアルミニウムを含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法、アルミナ粉末を含有する溶液をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に助触媒を付与する方法としては、例えば、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等の希土類元素等を含有する金属化合物の溶液をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

上記アルミナ膜に触媒を付与する方法としては、例えば、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{HNO}_3$ 、白金濃度4.53重量%)等をセラミック焼成体に含浸させて加熱する方法等を挙げることができる。

[0071] また、本発明のハニカム構造体では、次に、ハニカムユニット20の側面に、シール材層11となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層を形成し、このシール材ペースト層の上に、順次他のハニカムユニット20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさのハニカムユニット集合体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、既に説明しているのでここではその説明を省略する。

[0072] 次に、このハニカムユニット集合体を加熱してシール材ペースト層を乾燥、固化させ

てシール材層11とする。

次に、ダイヤモンドカッター等を用い、ハニカムユニット20がシール材層11を介して複数個接着されたハニカムユニット集合体を、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット20間のシール材層11のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向になるように切削加工を施し、扁平形状のセラミックブロック15を作製する。

[0073] そして、セラミックブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層12を形成することで、ハニカムユニット20がシール材層11を介して複数個接着された扁平形状のセラミックブロック15の外周部にシール材層12が設けられたハニカム構造体10を製造することができる。

[0074] 本発明のハニカム構造体の用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いることが望ましい。

図6は、本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[0075] 図6に示したように、排気ガス浄化装置70は、主に、ハニカム構造体80、ハニカム構造体10の外方を覆うケーシング71、ハニカム構造体80とケーシング71との間に配置される保持シール材72から構成されており、ケーシング71の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管74が接続されており、ケーシング71の他端部には、外部に連結された排出管75が接続されている。なお、図6中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図6において、ハニカム構造体80は、図1に示したハニカム構造体10であってもよく、図3～5に示したハニカム構造体30、40、50であってもよい。ただし、ケーシングは、それぞれの形に合うような形状とする必要がある。

[0076] このような構成からなる排気ガス浄化装置70では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管74を通してケーシング71内に導入され、入口側貫通孔からハニカム構造体内に流入し、隔壁を通過して、この隔壁でパーティキュレートが捕集されて浄化された後、出口側貫通孔からハニカム構造体外に排出され、排出管75を通して外部へ排出されることとなる。

- [0077] また、排気ガス浄化装置70では、ハニカム構造体の隔壁に大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が高くなると、ハニカム構造体の再生処理が行われる。
- 上記再生処理では、図示しない加熱手段を用いて加熱されたガスをハニカム構造体の貫通孔の内部へ流入させることで、ハニカム構造体を加熱し、隔壁に堆積したパティキュレートを燃焼除去する。また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

### 実施例

- [0078] 以下に実施例を掲げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0079] (実施例1)

平均粒径 $10\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末60重量%と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の $\alpha$ 型炭化珪素粉末40重量%とを湿式混合し、得られた混合物100重量部に対して、有機バインダー(メチルセルロース)を5重量部、水を10重量部加えて混練して混合組成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図2(a)に示した端面形状と略同様の端面形状の生成形体を作製した。

- [0080] 次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを乾燥後の厚さが $1.0\text{mm}$ となるように所定の貫通孔に充填した。

次いで、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 $400^\circ\text{C}$ で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 $2200^\circ\text{C}$ 、3時間で焼成を行うことにより、気孔率が42%、平均気孔径が $9\mu\text{m}$ 、その大きさが $34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$ 、貫通孔21の数が $28\text{個}/\text{cm}^2$ 隔壁23の厚さが $0.40\text{mm}$ で、炭化珪素焼結体からなるハニカムユニット20を製造した。上記ハニカムユニットの断面積を表1に示す。表1に示すように、上記ハニカムユニットの断面積は、 $11.8\text{cm}^2$ であった。

この後、ハニカムユニット20では、図2(a)に示すように、市松模様となるように貫通孔を封止材により封止した。すなわち、一方の端面を、図2に示すパターンとなるように、封止材で封止した際には、他方の端面では、逆のパターンとなるように封止材で封

止した。

[0081] 次に、繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6 $\mu$ mの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、ハニカムユニット20を多数積層させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて、図1に示したようなパターンとなるように切断し、端面の輪郭が長円形のセラミックブロック15を作製した。このとき、ハニカム構造体10を接着するシール材層11の厚さが1.0mmとなるように調整した。

[0082] 次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm）23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3 $\mu$ mの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中のSiO<sub>2</sub>の含有率：30重量%）7重量%、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

[0083] 次に、上記シール材ペーストを用いて、セラミックブロック15の外周部にシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120℃で乾燥して、シール材層12とし、シール材層の厚さが0.2mm、長軸が200mm×短軸が100mmの端面の輪郭が長円形のハニカム構造体10を製造した。なお、ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面の断面積は、179cm<sup>2</sup>であり、この断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度は、5°であった。

なお、このハニカムユニットの断面積は、最大で11.8cm<sup>2</sup>となっていた。

[0084] （実施例2～7、比較例1～3）

長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度、及び、ハニカムユニットの長さ方向に垂直な最大断面積を表1に示す値にしたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を製造した。

[0085] （実施例8）

長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断

面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度、及び、ハニカムユニットの長さ方向に垂直な最大断面積を表1に示す値とし、ハニカムユニット20を接着するシール材(接着剤)ペーストとして、繊維長 $20\mu\text{m}$ のアルミナファイバー30重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材(接着剤)ペーストを用いてセラミックブロックを作製し、かつ、外周部シール材ペーストとして、アルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:5~ $100\mu\text{m}$ )23.3重量%、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.2重量%、シリカゾル(ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率:30重量%)7重量%、カルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を含む外周部シール材ペーストを用いてセラミックブロック15の外周部にシール材層を形成したほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を製造した。

[0086] (実施例9~15、比較例4~6)

端面の輪郭を図3に示す楕円形とするとともに、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度、及び、ハニカムユニットの長さ方向に垂直な最大断面積を表1に示す値にしたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体30を製造した。

[0087] (実施例16)

長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度、及び、ハニカムユニットの長さ方向に垂直な最大断面積を表1に示す値とし、ハニカムユニット20を接着するシール材(接着剤)ペーストとして、繊維長 $20\mu\text{m}$ のアルミナファイバー30重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材(接着剤)ペーストを用いてセラミックブロックを作製し、かつ、外周部シール材ペーストとして、アルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:5~ $100\mu\text{m}$ )23.3重量%、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.2重量%、シリカゾル(ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率:30重量%)7重量%、カルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を含む外周部シール材ペーストを用いてセラミックブロック15の外周部にシール材層を形成したほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体30を製造した。

ル材層を形成したほかは、実施例9と同様にしてハニカム構造体10を製造した。

[0088] (実施例17〜23、比較例7〜9)

端面の輪郭を図5に示す略台形形状とするとともに、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度、及び、ハニカムユニットの長さ方向に垂直な最大断面積を表1に示す値にしたほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体50を製造した。

[0089] (実施例24)

長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度、及び、ハニカムユニットの長さ方向に垂直な最大断面積を表1に示す値とし、ハニカムユニット20を接着するシール材(接着剤)ペーストとして、繊維長 $20\mu\text{m}$ のアルミナファイバー30重量%、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材(接着剤)ペーストを用いてセラミックブロックを作製し、かつ、外周部シール材ペーストとして、アルミナシリケートからなるセラミックファイバー(ショット含有率:3%、繊維長:5〜 $100\mu\text{m}$ )23.3重量%、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の炭化珪素粉末30.2重量%、シリカゾル(ゾル中の $\text{SiO}_2$ の含有率:30重量%)7重量%、カルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を含む外周部シール材ペーストを用いてセラミックブロック15の外周部にシール材層を形成したほかは、実施例17と同様にしてハニカム構造体10を製造した。

[0090] (参考例1〜2)

ハニカムユニットの長さ方向に垂直な最大断面積を表1に示す値に変更したほかは、実施例1と同様にしてハニカム構造体10を製造した。ちなみに、用いたハニカムユニットの長さ方向に垂直な断面の寸法は、参考例1では、 $5.2\text{cm} \times 5.2\text{cm}$ 、参考例2では、 $6.3\text{cm} \times 6.3\text{cm}$ であった。

[0091] (評価)

(1) 熱衝撃試験(シール材層外周部)

各実施例及び比較例に係るハニカム構造体を、それぞれ、電気炉にいて、昇温速度を変更させて、 $700^\circ\text{C}$ で30分保持した後、室温( $20^\circ\text{C}$ )にゆっくり冷却する熱衝撃

試験を行った。

上記熱衝撃試験は、昇温温度を変更させて、ハニカム構造体のシール材層(外周部)にクラックが生じる試験条件を求め、その試験条件での昇温速度をハニカム構造体の耐熱衝撃限界昇温速度とした。実施例及び比較例に係るハニカム構造体の結果を表1に示す。

[0092] (2) 熱衝撃試験(シール材層接合部)

各実施例及び比較例に係るハニカム構造体を、それぞれ、電気炉にいて、昇温速度を変更( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )させて、 $700^{\circ}\text{C}$ で30分保持した後、室温( $20^{\circ}\text{C}$ )にゆっくり冷却する熱衝撃試験を行った。

上記熱衝撃試験の後に、それぞれのハニカム構造体を中空状の円筒治具内に設置した。その後、それぞれのハニカム構造体の略中央部分のハニカムフィルタを1本選択し、そのハニカムフィルタを、直径31mmのステンレス製の円筒治具によって、押しぬかれる方向に圧力を加えて、破壊される荷重(接着強度)を測定し、その結果によって、熱衝撃を受けた後のシール材層接合部の押しぬき荷重(破壊荷重)とした。この時の実施例及び比較例に係るハニカム構造体の結果を表1に示す。

[0093] (3) 切削・加工に対する耐加工性

切削装置として、オークマ社製 カム研削機(N34)を用いた。そして、砥石SD200 N75MF04、砥石回転の周速を $60\text{m}/\text{sec}$ と回転速度を固定した上で、ハニカム構造体の回転数を20rpmとして互いに回転しながら、長手方向に切削加工していくときの長手方向の速度(トラバース加工速度)を変更させて、クラック等が発生するか否かを観察しながら、最高加工速度を測定した。

実施例及び比較例に係るハニカム構造体のクラックが発生した速度結果を表1に示す。

[0094] [表1]

	ハニカム構造体 断面形状	最大 断面積 (cm <sup>2</sup> )	角度 (°)	耐熱衝撃限 界昇温速度 (°C/min)	押しめき荷重(kg)		限界加工 速度 (mm/min)
					(熱処理 10°C /min後)	(熱処理 20°C /min後)	
実施例1	図1(長円形状)	11.8	5	10	1500	1000	200
実施例2	図1(長円形状)	11.8	15	15	1600	1400	230
実施例3	図1(長円形状)	11.8	30	18	1650	1450	240
実施例4	図1(長円形状)	11.8	45	20	1700	1500	250
実施例5	図1(長円形状)	11.8	60	18	1650	1450	240
実施例6	図1(長円形状)	11.8	75	15	1600	1400	230
実施例7	図1(長円形状)	11.8	85	10	1500	1000	200
実施例8	図1(長円形状)	11.8	45	20	1700	1500	250
比較例1	図1(長円形状)	11.8	0	5	900	500	185
比較例2	図1(長円形状)	11.8	3	7	1000	600	180
比較例3	図1(長円形状)	11.8	88	7	1000	600	185
実施例9	図3(楕円形状)	11.8	5	10	1500	1000	200
実施例10	図3(楕円形状)	11.8	15	15	1600	1400	230
実施例11	図3(楕円形状)	11.8	30	18	1650	1450	240
実施例12	図3(楕円形状)	11.8	45	20	1700	1500	250
実施例13	図3(楕円形状)	11.8	60	18	1650	1450	240
実施例14	図3(楕円形状)	11.8	75	15	1600	1400	230
実施例15	図3(楕円形状)	11.8	85	10	1500	1000	200
実施例16	図3(楕円形状)	11.8	45	20	1700	1500	250
比較例4	図3(楕円形状)	11.8	0	5	900	500	185
比較例5	図3(楕円形状)	11.8	3	7	1000	600	180
比較例6	図3(楕円形状)	11.8	88	7	1000	600	185
実施例17	図4(略三角形形状)	11.8	5	10	1500	1000	200
実施例18	図4(略三角形形状)	11.8	15	15	1600	1400	230
実施例19	図4(略三角形形状)	11.8	30	18	1650	1450	240
実施例20	図4(略三角形形状)	11.8	45	20	1700	1500	250
実施例21	図4(略三角形形状)	11.8	60	18	1650	1450	240
実施例22	図4(略三角形形状)	11.8	75	15	1600	1400	230
実施例23	図4(略三角形形状)	11.8	85	10	1500	1000	200
実施例24	図4(略三角形形状)	11.8	45	20	1700	1500	250
比較例7	図4(略三角形形状)	11.8	0	5	900	500	185
比較例8	図4(略三角形形状)	11.8	3	7	1000	600	180
比較例9	図4(略三角形形状)	11.8	88	7	1000	600	185
参考例1	図1(長円形状)	27.0	45	11	1550	1050	245
参考例2	図1(長円形状)	40.0	45	10	1500	1000	240

[0095] 表1に示したように、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されている実施例に係るハニカム構造体は、外周のシール材、接着材としてのシール材のそれぞれにおける耐熱衝撃性及び耐加工性に優れていたのに対し、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構



成する形状の長軸に対してほぼ垂直方向に形成されている比較例に係るハニカム構造体は、実施例に係るハニカム構造体に比べて外周のシール材、接着材としてのシール材のそれぞれにおける耐熱衝撃性及び耐加工性に劣っていた。また、ハニカムユニットの断面積が $25\text{cm}^2$ 以上である参考例に係るハニカム構造体は、耐熱衝撃性が実施例のものに比べて若干劣っていた。

#### 図面の簡単な説明

[0096] [図1](a)は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカム構造体の長軸と短軸とを示す図である。

[図2](a)は、本発明のハニカム構造体を構成するハニカムユニットの一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカムユニットのA-A線断面図である。

[図3]本発明のハニカム構造体の別の一例の長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

[図4]本発明のハニカム構造体の別の一例の長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

[図5]本発明のハニカム構造体の別の一例の長手方向に垂直な断面を模式的に示した断面図である。

[図6]本発明のハニカム構造体が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

[図7](a)は、従来のハニカム構造体の一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカム構造体の一部を拡大した一部拡大斜視図である。

[図8](a)は、従来のハニカム構造体を構成するハニカムユニットの一例を模式的に示す斜視図であり、(b)は、(a)に示したハニカムユニットのA-A線断面図である。

#### 符号の説明

[0097] 10、20、30、40、50 集合体型ハニカム構造体

11、31、41、51 シール材層

12、32、42、52 シール材層

33、43、53 ハニカムユニット

15 セラミックブロック

20 ハニカムユニット

21 貫通孔

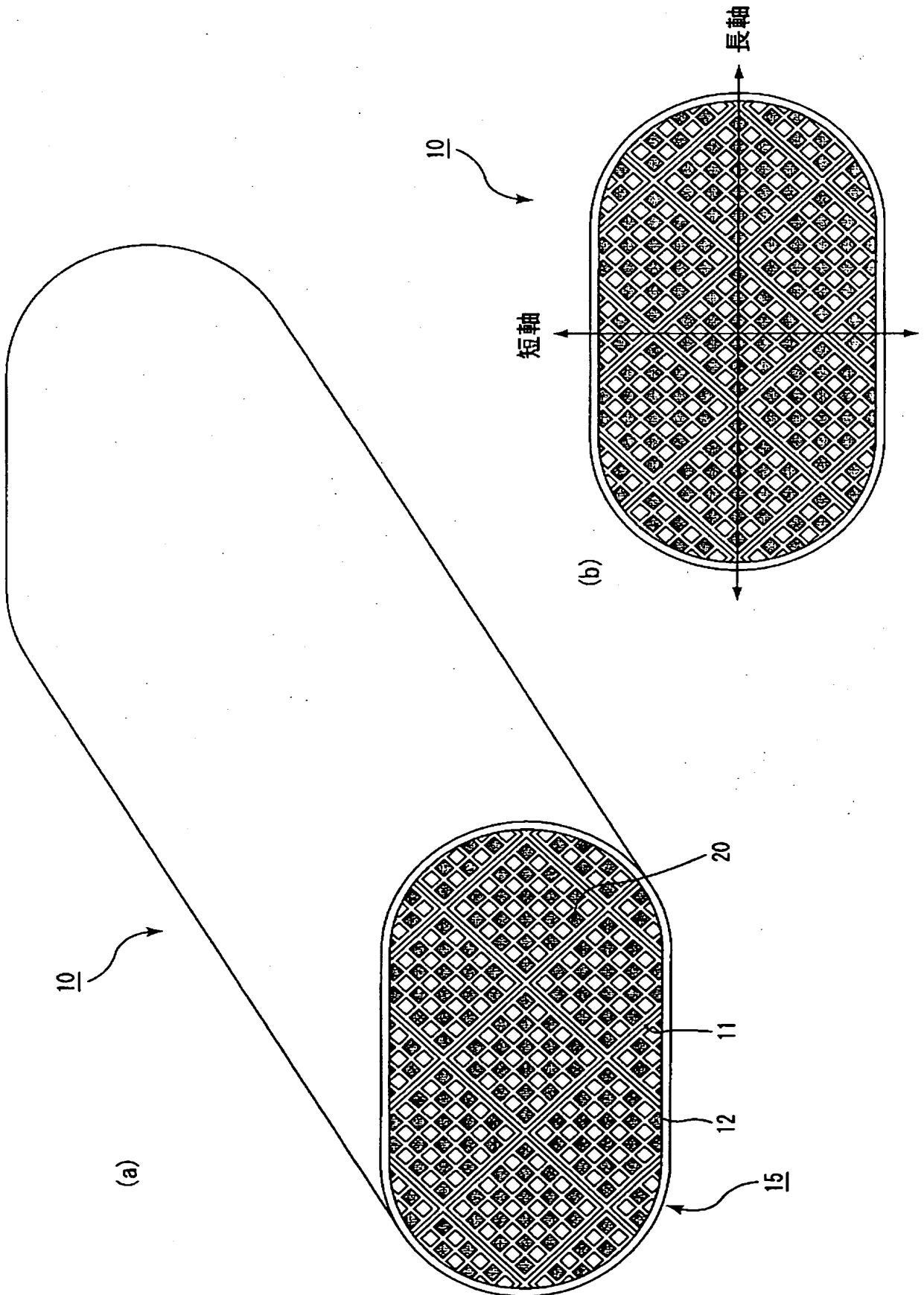
22 封止材

23 隔壁

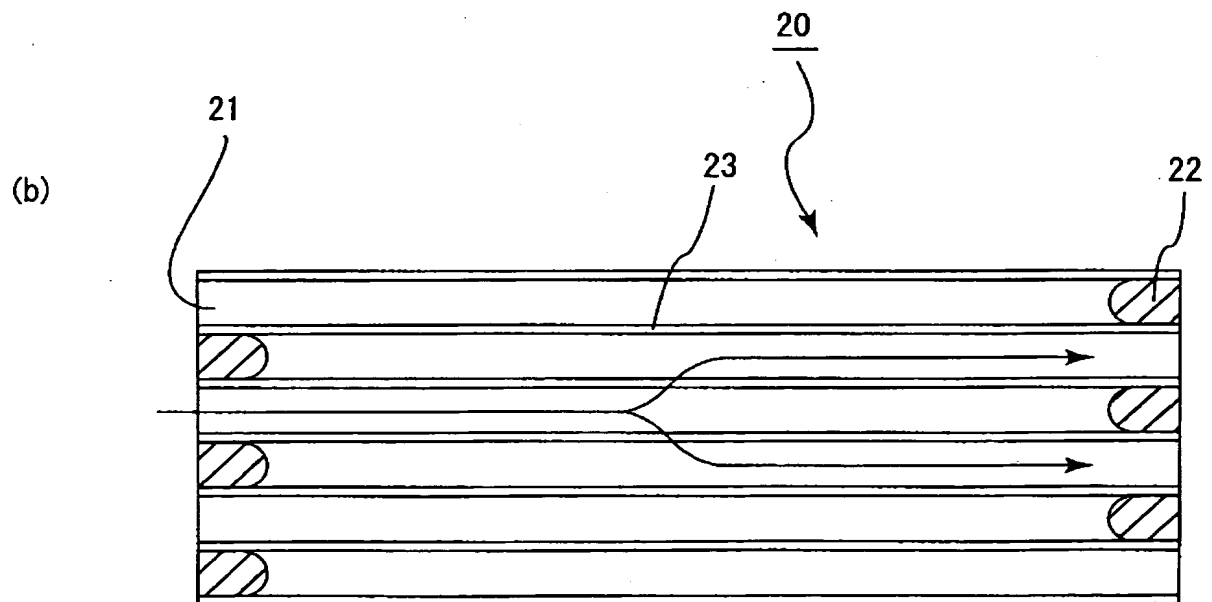
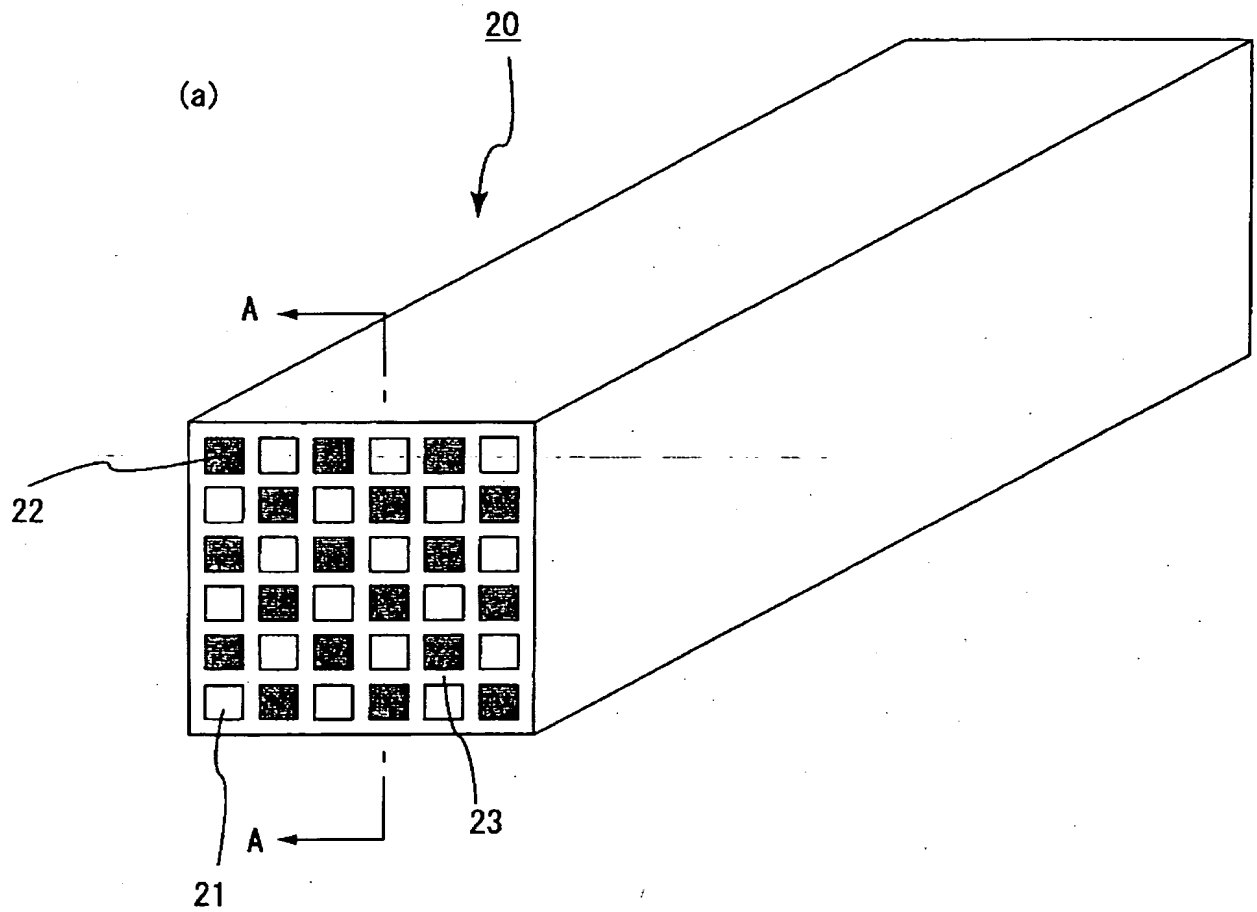
## 請求の範囲

- [1] 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックを主成分とするハニカムユニットが、シール材層を介して複数個接着された扁平形状のセラミックブロックの外周部にシール材層が設けられたハニカム構造体であって、  
長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向に形成されていることを特徴とするハニカム構造体。
- [2] 前記ハニカムユニットの長手方向に垂直な断面の面積が $25\text{cm}^2$ 以下である請求項1記載のハニカム構造体。
- [3] 長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンと、断面の輪郭を構成する形状の長軸とがなす角度が $5\sim 85^\circ$ の範囲内にある請求項1又は2記載のハニカム構造体。
- [4] 前記ハニカムユニットは、炭化珪素質セラミックからなる請求項1～3のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [5] 触媒が担持されている請求項1～4のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [6] 前記貫通孔は、いずれかの端部で封止されてなる請求項1～5のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [7] 扁平形状のハニカム構造体を製造する製造方法であって、  
多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックを主成分とするハニカムユニットを、シール材により複数個接着し、乾燥させるハニカムユニット接着工程と、  
前記ハニカムユニットがシール材層を介して複数個接着されたハニカムユニット集合体を、長手方向に垂直な断面におけるハニカムユニット間のシール材層のパターンが、断面の輪郭を構成する形状の長軸に対して斜め方向になるように切削加工を施し、扁平形状のセラミックブロックを作製するセラミックブロック作製工程とを含むことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

[図1]

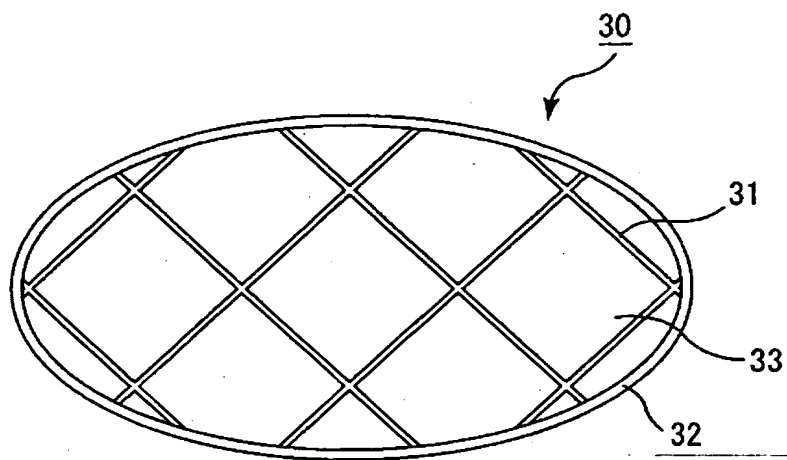


[図2]

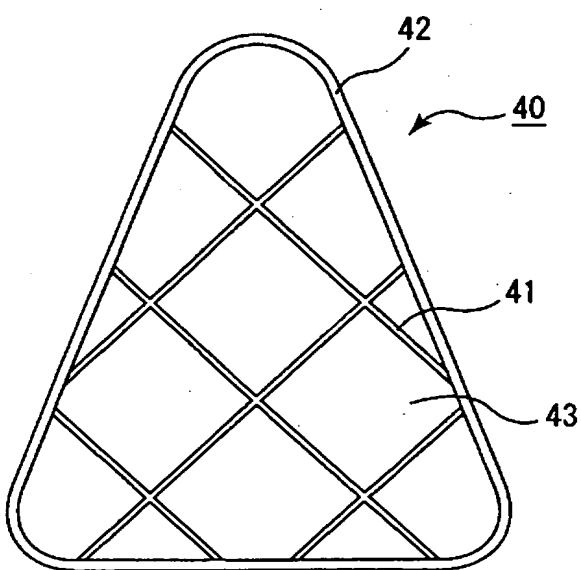


A-A線断面図

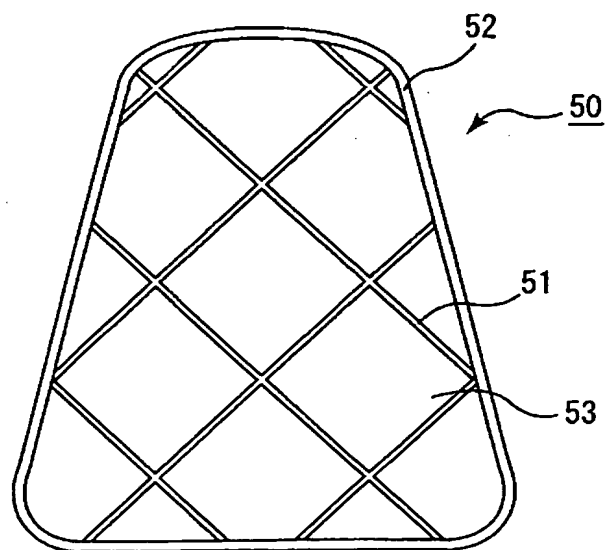
[図3]



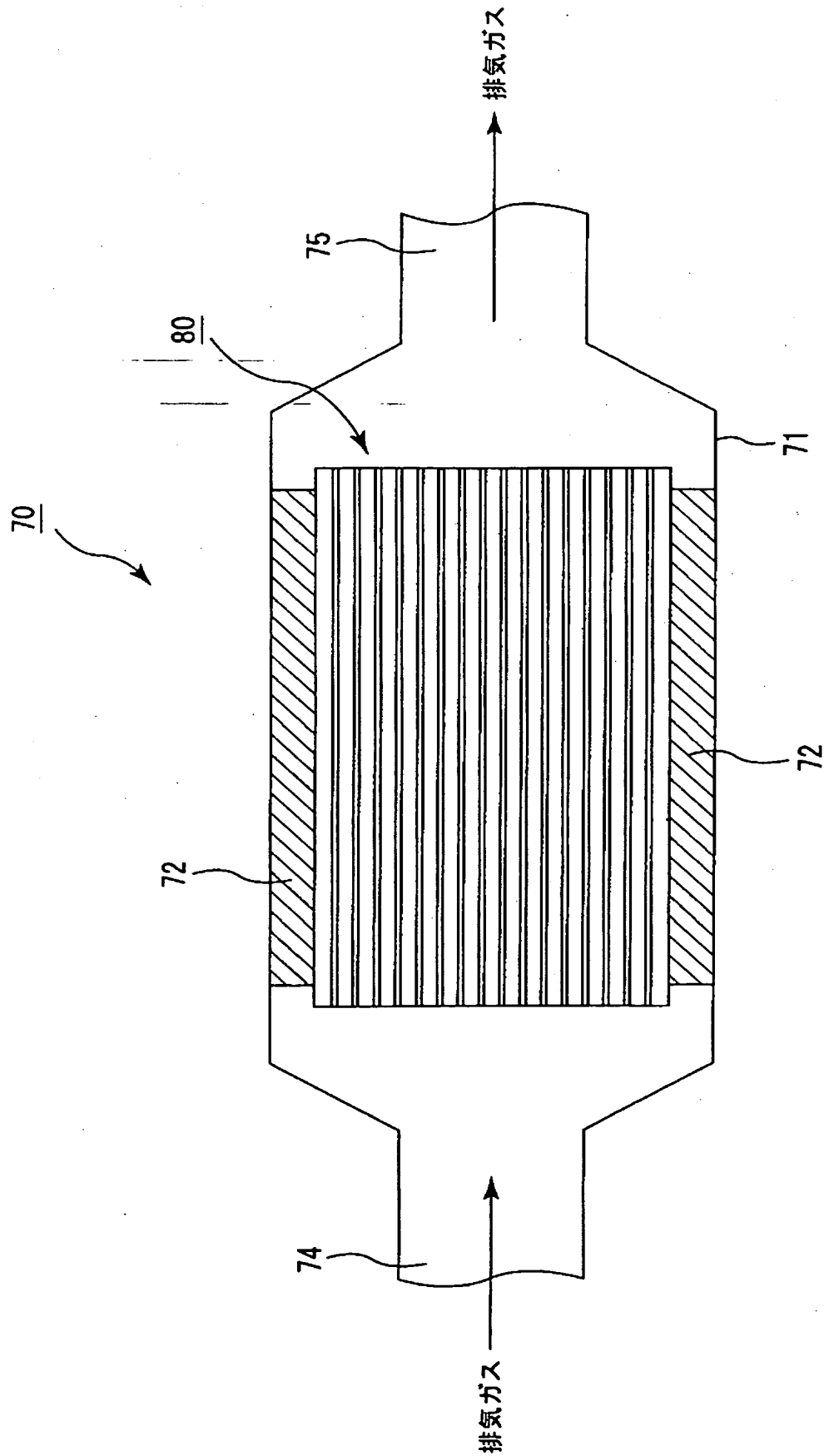
[図4]



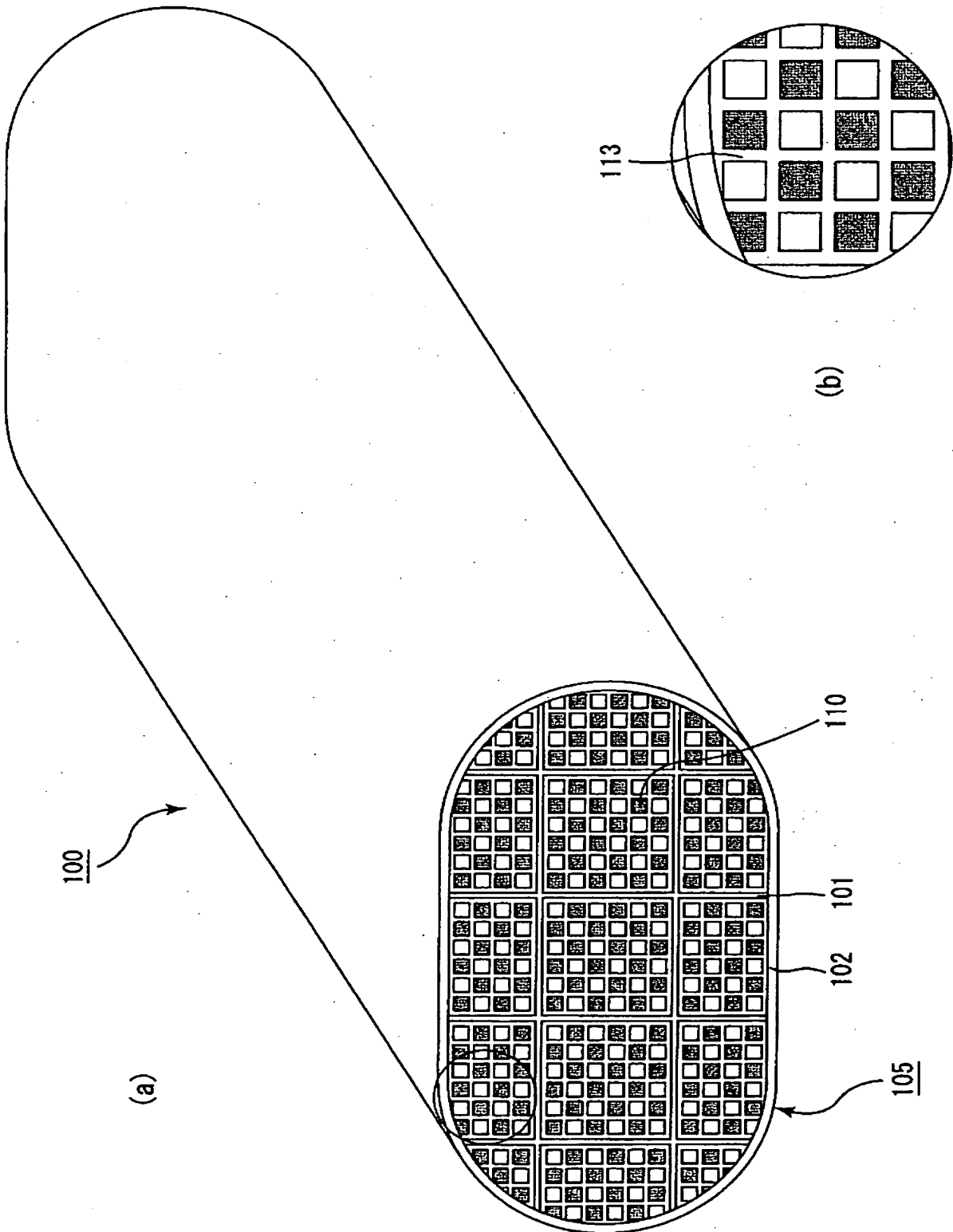
[図5]



[図6]

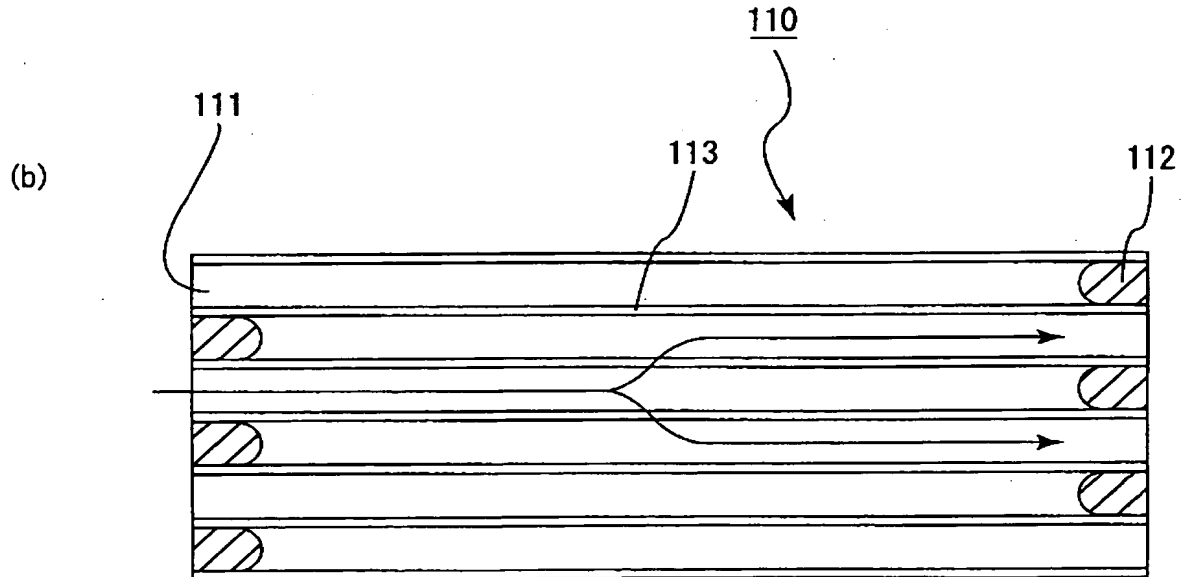
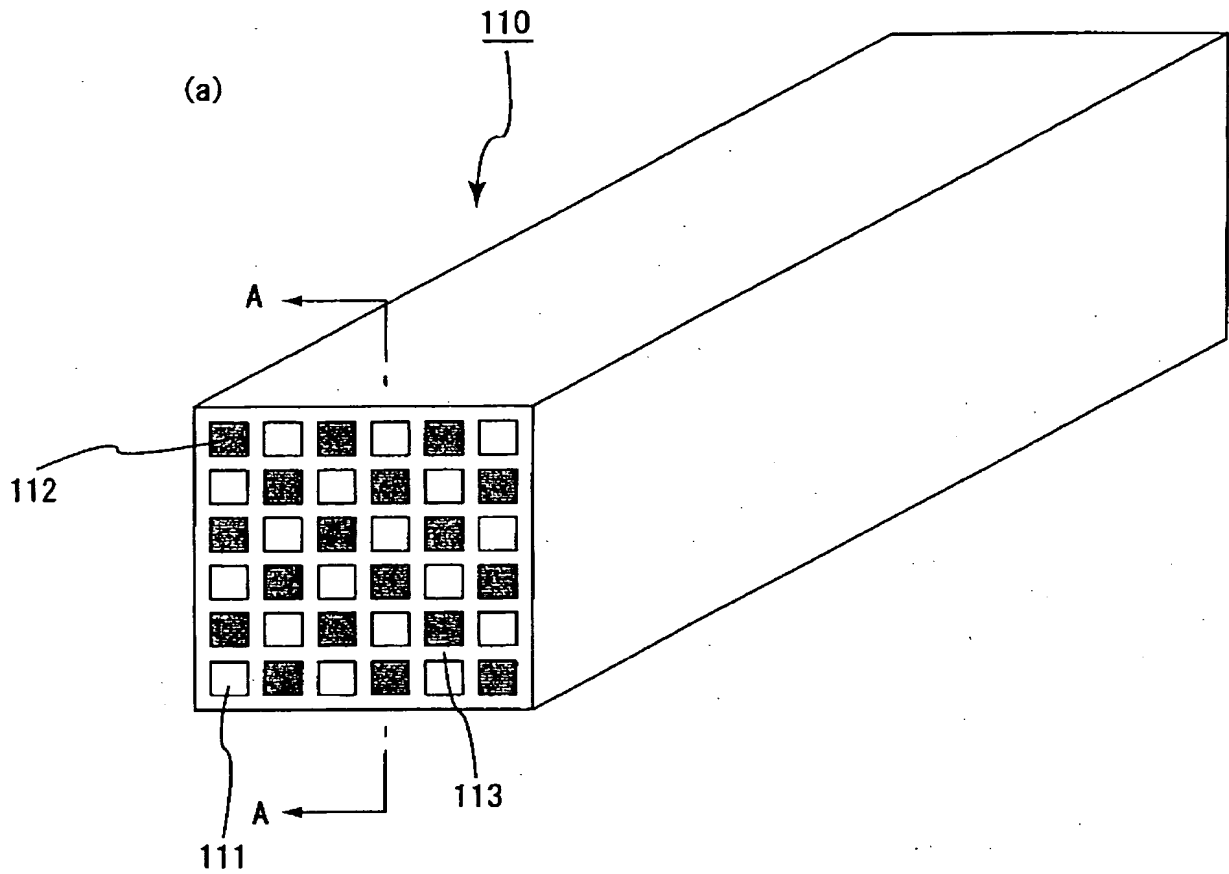


[図7]





[図8]



A-A線断面図

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019382

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04,  
F01N3/022, F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04,  
B24B21/00-39/06, F01N3/022, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-273130 A (NGK Insulators, Ltd.),	1, 3-6
Y	24 September, 2002 (24.09.02), Par. Nos. [0015], [0021], [0026], [0027]; Fig. 10 & EP 1371406 A1 & US 2004/93858 A1 & WO 2002/76579 A1	2, 7
Y	JP 2001-96116 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0002] to [0004], [0020] to [0021], [0024] to [0026]; Figs. 2, 3 & EP 1142619 A1 & US 6669751 B1 & US 2004/55265 A1 & WO 2001/23069 A1	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February, 2005 (16.02.05)

Date of mailing of the international search report

08 March, 2005 (08.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019382

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-291054 A (NGK Insulators, Ltd.), 14 October, 2003 (14.10.03), Claims & WO 2003/82520 A1	7
A	WO 2003/78026 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Full text & EP 1486242 A1	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04, F01N3/022, F01N3/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B37/00, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04, B24B21/00-39/06, F01N3/022, F01N3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-273130 A (日本碍子株式会社) 200	1, 3-6
Y	2. 09. 24, [0015], [0021], [0026], [0027], [図10] & EP 1371406 A1 & US 2004/93858 A1 & WO 2002/76 579 A1	2, 7
Y	J P 2001-96116 A (イビデン株式会社) 2001. 04. 10, [0002] - [0004], [0020] - [00 21], [0024] - [0026], [図2], [図3] & EP 1142619 A1 & US 6669751 B1	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 02. 2005

国際調査報告の発送日

08. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4 T 9 7 2 9

電話番号 03-3581-1101 内線 6791

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の / カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& US 2004/55265 A1 & WO 2001/23069 A1	
Y	JP 2003-291054 A (日本碍子株式会社) 2003.10.14, 特許請求の範囲 & WO 2003/82520 A1	7
A	WO 2003/78026 A1 (イビデン株式会社) 2003.09.25, 全文 & EP 1486242 A1	1-7